

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 514 743

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 16600

(54) Pellicule amorphe à base de carbone, du type diamant, et son procédé de fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 01 B 31/06; B 05 D 5/06, 7/00.

(22) Date de dépôt..... 4 octobre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : GB, 21 octobre 1981, n° 8 131 794, et US, 11 février 1982, n° 348 021.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 22-4-1983.

(71) Déposant : Société dite : RCA CORPORATION. — US.

(72) Invention de : Joseph Zelez.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Aîné,
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

La présente invention concerne une pellicule amorphe à base de carbone, du type diamant, ainsi qu'un procédé perfectionné pour la production d'une pellicule à base de carbone, amorphe, présentant des propriétés analogues à celles du diamant.

5 Des pellicules à base de carbone, du type diamant, présentant des propriétés comparables à celles du diamant, telles que les pellicules selon cette invention, sont bien connues dans la technique. De telles pellicules sont particulièrement utiles dans des applications telles que la réalisation de revêtements des lentilles optiques, en vue d'augmenter la transmission optique
10 au travers de la lentille, et de revêtements de miroirs pour améliorer le pouvoir de réflexion de la lumière du miroir. De telles pellicules trouvent également des applications utiles pour la réalisation de pellicules protectrices dans des traitements abrasifs, notamment pour la confection d'instruments à écrire, pour la réalisation de revêtements anti-réfléchissants et de revêtements di-
15 électriques ou protecteurs pour des dispositifs à base de silicium et contenant du silicium. En fait, les pellicules analogues à du diamant, objet de cette invention, peuvent trouver d'autres applications utiles dans le commerce et l'industrie toutes les fois qu'il est nécessaire d'utiliser des pellicules claires, extrêmement dures, extrêmement adhérentes, résistantes à l'abrasion et à la
20 corrosion, et qui possèdent en outre de bonnes propriétés optiques.

Bien que les pellicules amorphes à base de carbone, du type diamant, selon la technique antérieure, donnent en général satisfaction, les recherches se sont poursuivies pour améliorer ces pellicules présentant des propriétés analogues à celles du diamant. Plus particulièrement, le besoin se fait toujours sentir de pouvoir disposer d'une pellicule présentant une dureté accrue et une adhérence également accrue sur des substrats variés, ainsi que d'un procédé de production d'une telle pellicule.

La pellicule perfectionnée selon l'invention, en un matériau à base de carbone du type diamant, constitue un perfectionnement par rapport aux pellicules actuellement connues, en ce qu'elle présente une contrainte extrêmement faible et la possibilité d'adhérer fermement à de nombreux types de substrats variés, en ce qu'elle possède une faible teneur en hydrogène et est extrêmement dure.

Conformément à l'invention, on apporte une pellicule analogue à du diamant, amorphe et à base de carbone, qui possède une teneur extrêmement

faible en hydrogène et une contrainte très basse. Cette pellicule résiste à la fois aux acides et aux bases, et sa dureté est similaire à celle du diamant. La pellicule possède un indice de réfraction, une constante diélectrique et un coefficient de dilatation thermique similaires à ceux du diamant. En outre, la 5 pellicule adhère bien à de nombreux types de substrats, tels que les verres, les matières plastiques, les métaux, les semiconducteurs et similaires.

Outre leurs propriétés et qualités spécifiées ci-dessus, la pellicule amorphe, à base de carbone, analogue à du diamant selon la présente invention, diffère des autres pellicules à base de carbone actuellement connues en 10 ce qu'elle présente une teneur en hydrogène extrêmement faible, de l'ordre de 1 % atomique ou moins. Les pellicules à base de carbone selon la technique antérieure ont une teneur en carbone pouvant aller jusqu'à 25 % atomique ou plus.

La pellicule analogue à du diamant selon cette invention diffère des 15 pellicules à base de carbone selon la technique antérieure en ce qu'elle présente une contrainte extrêmement basse, cette contrainte pouvant être une contrainte de compression ou une contrainte de tension. La pellicule selon cette invention présente une contrainte de l'ordre de 10^7 à 10^8 dynes/cm², alors que les pellicules selon la technique antérieure possèdent une contrainte 20 de l'ordre de 10^{11} dynes/cm². On pense que la contrainte de ces pellicules à base de carbone est en rapport avec leur teneur en hydrogène, et que plus la teneur en hydrogène de la pellicule est basse, plus la contrainte dans la pellicule est faible. En raison de la contrainte extrêmement faible, la pellicule selon cette invention présente une forte adhérence, et elle adhère de façon 25 tenace à un grand nombre et à une grande variété de substrats sur lesquels elle est déposée.

Les pellicules analogues à du diamant, à base de carbone, selon cette invention, sont extrêmement résistantes aux acides, notamment H₂SO₄, HF, HCl et HCl:HNO₃, et aux bases telles que NaOH, KOH, RbOH et 30 CsOH.

La pellicule amorphe à base de carbone et analogue à du diamant selon cette invention est produite par un procédé hybride dans une chambre de dépôt mettant en oeuvre une décomposition de plasma à haute fréquence à partir d'un alcane, tel que le n-butane, en utilisant une paire d'électrodes de carbone, espacées et généralement parallèles, de préférence des électrodes en 35

carbone ultra pur. Bien que la plupart des pellicules selon cette invention soient déposées en utilisant du butane normal, d'autres alcanes, tels que le méthane, l'éthane, le propane, le pentane et l'hexane, peuvent être substitués au butane, lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, pour l'obtention de pellicules perfectionnées à base de carbone et similaires à du diamant.

La chambre ou enceinte de dépôt, par exemple en acier inoxydable, comporte une paire d'électrodes en carbone pur, parallèles et horizontales, espacées verticalement, le substrat devant être muni du revêtement étant positionné sur l'électrode inférieure en carbone. Les électrodes sont positionnées, de façon typique, avec un espacement l'une de l'autre de l'ordre de 2 à 8 cm, l'espacement préféré étant approximativement de 2,5 cm. La chambre est mise sous vide jusqu'à sa pression la plus faible, généralement de l'ordre de $1,33 \cdot 10^{-5}$ Pascals, et ensuite, elle est remplie d'un alcane, tel que du n-butane, jusqu'à une pression de l'ordre de 0,10 Pascal. Ensuite, le système à vide est réglé de manière à obtenir une pression de l'ordre de 3,33 à 13,32 Pascals. Après stabilisation de la pression, on applique une énergie à haute fréquence sur la paire d'électrodes en carbone pur, l'électrode inférieure (cible substrat) étant polarisée dans un domaine de 0 à - 100 V, et l'électrode supérieure étant polarisée dans un domaine de - 200 à - 3500 V environ. La décomposition du plasma à haute fréquence commence, et une pellicule amorphe, à base de carbone et analogue à du diamant se dépose sur le substrat avec des vitesses qui varient entre 8 et 35 Å par minute, afin de produire une pellicule pouvant avoir jusqu'à 5 µ d'épaisseur.

Les pellicules produites par le procédé ci-dessus présentent une contrainte extrêmement faible. La contrainte, en ce qui concerne les pellicules obtenues par la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, a été mesurée, et on a trouvé qu'elle était comprise entre 10^7 et 10^8 dynes/cm² environ. Comme on l'a spécifié précédemment, la contrainte peut être soit une contrainte de compression, soit une contrainte de tension. On a déterminé que la contrainte résultante de la pellicule produite par le procédé objet de cette invention, qu'elle soit une contrainte de compression ou une contrainte de tension, était fonction du potentiel appliqué à l'électrode de carbone supérieure.

Les exemples qui suivent, et qui n'ont pas un caractère limitatif,

illustrent l'invention.

Exemple 1 -

Dans cet exemple, une chambre de dépôt en acier inoxydable, comme décrit ci-dessus, a été préparée en vue d'effectuer un dépôt d'une pellicule amorphe perfectionnée, similaire à du diamant, selon cette invention. La chambre de dépôt a été stabilisée avec du n-butane, à une pression de dépôt de l'ordre de 6,66 Pascals, la paire d'électrodes en carbone ultra pur étant positionnée horizontalement et avec un écartement de l'ordre de 6 cm l'une de l'autre. On a positionné, sur l'électrode en carbone inférieure, un substrat de verre pour effectuer le dépôt de la pellicule. L'électrode inférieure (cible substrat) a été maintenue à un potentiel de - 50 V, et l'électrode supérieure a été maintenue à un potentiel de - 500 V.

Une pellicule a été ensuite déposée, par décomposition de plasma à haute fréquence à partir de n-butane, sur le substrat de verre, dans les conditions indiquées ci-dessus, à une vitesse de l'ordre de 10 Å par minute, jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de l'ordre de 1,45 µ. On a mesuré la contrainte de la pellicule résultante, et on a déterminé qu'il s'agissait d'une contrainte de tension de l'ordre de $7 \cdot 10^8$ dynes/cm². La pellicule résultante présentait une teneur en hydrogène inférieure à 1,0 % atomique.

Lors d'une expérimentation similaire, on a déterminé que, lorsque le potentiel de l'électrode supérieure décroissait et était maintenu à - 300 volts, tout en maintenant le potentiel de l'électrode inférieure (cible substrat) à - 50 V, la pellicule déposée dans de telles conditions, avec une vitesse d'environ 10 Å par minute, jusqu'à une épaisseur de 1,5 µ, présentait une contrainte de compression. On a mesuré la contrainte de la pellicule lors de cette expérimentation, et on a déterminé qu'il s'agissait d'une contrainte de compression de l'ordre de $8 \cdot 10^8$ dynes/cm². On a mesuré la teneur en hydrogène de la pellicule obtenue au cours de cette expérimentation, et on a trouvé qu'elle était inférieure à 1,0 % atomique.

Au cours d'une série d'expérimentations additionnelles, similaires à celle ci-dessus, on a déposé sur d'autres substrats des pellicules perfectionnées, à base de carbone et similaires à du diamant, de la même façon que ci-dessus. Ces substrats étaient constitués de métaux, par exemple d'acier inoxydable, de molybdène, de tungstène et de tantale ; de verre divers, de silicium, de bioxyde de silicium et d'alumine, ainsi que de matières plas-

tiques telles que du polycarbonate, du styrène, des résines acryliques, des copolymères styrène/acryliques, et d'autres résines.

Exemple II -

Dans cet exemple, on a effectué une série d'essais, comme dans

- 5 l'exemple I, afin de déposer la pellicule selon l'invention sous divers potentiels, appliqués à l'électrode supérieure et à l'électrode inférieure ou sur une cible substrat.

On a consigné, dans le tableau ci-après, les tensions utilisées et les résultats obtenus.

10

Tableau

N°	Potentiel électrode supérieure (Volts)	Potentiel électrode inférieure (cible substrat) (Volts)	Epaisseur de la pellicule (μm)	Contrainte de la pellicule (T : contrainte de tension, C: contrainte de compression) (dynes/cm ²)
15	1	-450	-50	$7,01 \times 10^7$ (T)
	2	-450	-50	$2,80 \times 10^7$ (T)
	3	-450	-50	$1,97 \times 10^7$ (T)
	4	-400	-50	$3,22 \times 10^8$ (T)
	5	-400	-50	$9,02 \times 10^8$ (T)
20	6	-400	-50	$9,61 \times 10^8$ (T)
	7	-350	-50	$5,95 \times 10^8$ (T)
	8	-350	-50	$1,15 \times 10^8$ (T)
	9	-300	-50	$1,52 \times 10^8$ (C)
25	10	-250	-50	$3,91 \times 10^8$ (C)
	11	-250	-50	$7,45 \times 10^8$ (C)

On a mesuré la teneur en hydrogène des pellicules ci-dessus. Celle-ci s'est révélée être inférieure à 1,0 % atomique.

30

Exemple III -

Dans cet exemple, on a recouvert un certain nombre de lentilles en matière plastique de haute qualité d'une pellicule selon l'invention, en utilisant la chambre de dépôt en acier inoxydable et le procédé de l'exemple I. Après mise sous vide, la chambre a été remplie de butane normal et stabilisée à

une pression de dépôt d'approximativement 10,66 Pascals. Les deux électrodes de carbone ultra pur ont été positionnées avec un espace de l'ordre de 2,5 cm, la lentille en matière plastique devant être recouverte de la pellicule étant positionnée sur l'électrode inférieure. Cette électrode inférieure 5 (cible substrat) a été maintenue à un potentiel de - 50 V, cependant que l'électrode supérieure était maintenue à un potentiel de - 2500 V. Une pellicule a été déposée par plasma à haute fréquence sur la lentille en matière plastique dans ces conditions, et à une vitesse de l'ordre de 25 Å par minute, jusqu'à une épaisseur de 1100 Å. Une autre lentille a été recouverte, sur ses deux 10 côtés, de la pellicule selon l'invention, la pellicule, sur chaque côté, ayant une épaisseur 1100 Å. Une troisième pellicule en matière plastique a été recouverte sur un côté par la pellicule selon cette invention, jusqu'à une épaisseur de 11.000 Å.

Dans tous les cas, les pellicules de cet exemple présentaient la 15 même contrainte faible et la même basse teneur en hydrogène que les pellicules produites dans les exemples précédents. En variante, les propriétés optiques (absorption, transmission et réflexion) des lentilles en matière plastique revêtues de la pellicule (ou des pellicules) selon cette invention ont été maintenues sensiblement au même niveau, et, dans de nombreux cas, ces 20 propriétés optiques ont été améliorées grâce à la pellicule déposée selon l'invention sur leur surface.

Il demeure bien entendu que cette invention n'est pas limitée aux divers exemples de réalisation décrits ici, mais qu'elle englobe toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1 - Pellicule amorphe à base de carbone, présentant des propriétés comparables à celles du diamant, caractérisée en ce que sa contrainte est inférieure à 10^{10} dynes/cm².

5 2 - Pellicule selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite pellicule présente une teneur en hydrogène de l'ordre de 1 % atomique, ou moins.

3 - Pellicule selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite pellicule présente une contrainte de l'ordre de 10^7 à 10^8 dynes/cm² environ.

10 4 - Pellicule selon la revendication 3, caractérisée en ce que ladite pellicule présente une teneur en hydrogène de l'ordre de 1 % atomique ou moins.

5 - Pellicule selon la revendication 4, caractérisée en ce que la contrainte de la pellicule est une contrainte de tension.

15 6 - Pellicule selon la revendication 4, caractérisée en ce que la contrainte de la pellicule est une contrainte de compression.

7 - Produit manufacturé caractérisé en ce qu'il comporte une pellicule amorphe, à base de carbone, telle que définie à la revendication 1, déposée sur un substrat.

20 8 - Produit manufacturé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite pellicule est une pellicule telle que spécifiée à la revendication 2.

9 - Produit manufacturé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite pellicule est une pellicule telle que spécifiée à la revendication 3.

10 - Produit manufacturé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ladite pellicule est une pellicule telle que spécifiée à la revendication 4.

25 11 - Produit manufacturé tel que défini à la revendication 7, caractérisé en ce que ledit substrat est choisi dans le groupe qui comprend les verres, les matières plastiques, les métaux et les matériaux semiconducteurs.

12 - Produit manufacturé tel que défini à la revendication 11, caractérisé en ce que ladite pellicule est une pellicule telle que spécifiée à la revendication 5.

13 - Produit manufacturé tel que défini à la revendication 11, caractérisé en ce que ladite pellicule est une pellicule telle que spécifiée à la revendication 6.

14 - Procédé pour former une pellicule amorphe, à base de carbone, sur un substrat, caractérisé en ce qu'il consiste :

- à disposer d'une paire d'électrodes de carbone, espacées et généralement parallèles ;
- 5 - à positionner ledit substrat très près de l'une desdites paires d'électrodes ; et,
- à déposer ladite pellicule sur ledit substrat par une décomposition de plasma à haute fréquence d'un alcane inférieur.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit 10 alcane inférieur est un alcane qui contient de 1 à 6 atomes de carbone.

16 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit alcane est un n-butane.

17 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'écartement des électrodes parallèles est de l'ordre de 2 à 8 cm environ.

15 18 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'électrode de ladite paire d'électrodes la plus proche dudit substrat est polarisée par une tension de l'ordre de 0 à - 100 Volts environ, et en ce que l'autre électrode de cette paire d'électrodes est polarisée par une tension comprise entre - 200 et - 3500 Volts.

20 19 - Procédé de dépôt d'une pellicule amorphe à base de carbone sur un substrat, caractérisé en ce qu'il consiste :

- à disposer d'une chambre de dépôt sous vide, comportant une paire interne d'électrodes de carbone parallèles et généralement horizontales, ladite paire d'électrodes étant espacée verticalement d'une distance pouvant aller de 2 à 8 cm environ, et de moyens pour appliquer une énergie à haute fréquence à ladite paire d'électrodes ;
- à positionner ledit substrat sur l'électrode inférieure de ladite paire d'électrodes ;
- à stabiliser ladite chambre de dépôt avec un alcane inférieur, à une pression de l'ordre de 3,33 Pascals à 13,32 Pascals environ ;
- à appliquer une énergie de haute fréquence à ladite paire d'électrodes ; et,
- à polariser l'électrode supérieure de ladite paire d'électrodes dans un domaine de tensions compris entre - 200 et - 3500 Volts environ, et ladite électrode inférieure dans un domaine compris entre 0 et - 100V environ, de manière que la pellicule se dépose sur ledit substrat par une

décomposition de plasma à haute fréquence de l'alcane inférieur.

20 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'espacement vertical de ladite paire d'électrodes est de l'ordre de 2,5 à 6,0 cm environ.

5 21 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ladite chambre de dépôt est stabilisée à une pression de l'ordre de 4,6 Pascals à 11,33 Pascals environ.

22 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'alcane inférieur est le n-butane.

10 23 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ladite électrode supérieure est polarisée dans un domaine de tensions compris entre - 250 et - 2500 Volts environ.

15 24 - Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ladite électrode inférieure est polarisée dans un domaine de tensions compris entre environ - 25 et - 75 Volts.